

METAL DEPOSITION ACCELERATION COMPOUND IN PLATING LIQUID AND PLATING LIQUID CONTAINING THE SAME

Publication number: JP2002180259
Publication date: 2002-06-26
Inventor: HAYAKAWA HIROSHI; KANDA TAKASHI
Applicant: SHIPLEY CO LLC
Classification:
- **international:** C23C18/31; H05K3/24; C23C18/31; H05K3/24; (IPC1-7): C23C18/31; H05K3/24
- **European:**
Application number: JP20000377169 20001212
Priority number(s): JP20000377169 20001212

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002180259

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metal deposition acceleration compound in plating liquid, a plating liquid containing this compound and a substitution plating method using this plating liquid. SOLUTION: The metal deposition acceleration compound in plating liquid which is a water-soluble saccharide having ≥ 1 cation-formable groups is disclosed and this compound is added to a plating liquid, thereby, a metal deposition rate in plating treatment is improved. As a result, in the case the plating treatment of substrates, such as printed circuit boards, which is heretofore liable to form nonuniform films, the formation of the uniform films is made possible.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-180259
(P2002-180259A)

(43)公開日 平成14年6月26日(2002.6.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース*(参考)
C 2 3 C 18/31		C 2 3 C 18/31	Z 4 K 0 2 2
H 0 5 K 3/24		H 0 5 K 3/24	A 5 E 3 4 3

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-377169(P2000-377169)

(22)出願日 平成12年12月12日(2000.12.12)

(71)出願人 596156668
シップレーカンパニー エル エル シー
Shipley Company, L.
L. C.
アメリカ合衆国01752マサチューセッツ州
マルボロ フォレスト・ストリート455
(72)発明者 早川 普
新潟県新潟市天神1-19-5
(72)発明者 神田 隆
新潟県新潟市寺尾台3-15-17
(74)代理人 100073139
弁理士 千田 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 めっき液における金属析出促進化合物および該化合物を含むめっき液

(57)【要約】

【課題】 めっき液における金属析出促進化合物、該化合物を含むめっき液、該めっき液を用いた置換めっき方法を提供する。

【解決手段】 1以上のカチオン形成性基を有する水溶性の糖質である、めっき液における金属析出促進化合物が開示され、該化合物をめっき液に添加することにより、めっき処理において金属析出速度を向上させ、これにより、従来不均一な被膜形成となりがちであった、プリント回路ボードなどの基体をめっき処理する場合に、均一な被膜形成を可能にする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1以上の窒素原子を有する水溶性の糖質である、めっき液における金属析出促進化合物。

【請求項2】 窒素原子の1以上がカチオン形成性基を形成している請求項1記載の、めっき液における金属析出促進化合物。

【請求項3】 1以上のカチオン形成性基を有する水溶性の糖質である、めっき液における金属析出促進化合物。

【請求項4】 糖質が、グリセルアルデヒド、エリトース、トレオース、アラビノース、リキソース、リボース、キシロース、アロース、アルトロース、ガラクトース、グルコース、グロース、イドース、マンノース、タロース、リブロース、キシルロース、セドヘプツロース、フルクトース、プシコース、ソルボース、タガトース、グリセロール、エリスリトール、キシリトール、リビトール、アラビトール、ガラクトール、ソルビトール、イジトール、マンニトールおよびこれらの誘導体からなる群から選択される単糖；並びに前記単糖の縮合体である多糖および該多糖の誘導体からなる群から選択される、請求項1～3の何れか1項記載の金属析出促進化合物。

【請求項5】 カチオン形成性基が第4級アンモニウム基である、請求項4記載の金属析出促進化合物。

【請求項6】 請求項1～5の何れか1項記載の金属析出促進化合物を含む金属析出促進剤。

【請求項7】 水溶性錯化剤、水溶性抑制剤、pH調整剤、界面活性剤からなる群から選択される薬剤の1以上をさらに含む、請求項6記載の金属析出促進剤。

【請求項8】 請求項1～7の何れか1項記載の金属析出促進化合物および金属イオンを含むめっき液。

【請求項9】 金属イオンが銀、亜鉛、アルミニウム、アンチモン、イリジウム、インジウム、カドミウム、ガリウム、金、クロム、ゲルマニウム、コバルト、すず、セレン、タリウム、鉄、テルル、銅、鉛、ニッケル、白金、パラジウム、砒素、ビスマス、マンガン、およびロジウムからなる群から選択される1以上の元素のイオンである請求項8記載のめっき液。

【請求項10】 金属イオンが銀イオンである請求項9記載のめっき液。

【請求項11】 糖質のカチオン形成性基と金属イオンとのモル比が1：1000～10：1となるように存在する請求項8～10の何れか1項記載のめっき液。

【請求項12】 錯化剤をさらに含む請求項8～11の何れか1項記載のめっき液。

【請求項13】 錯化剤が、エチレンジアミンテトラ酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、ニトリロトリ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントetraアミンヘキサ酢酸、ジカルボキ

シメチルグルタミン酸、1，3-プロパンジアミンテトラ酢酸、1，3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパンテトラ酢酸、アミノトリ（メチレンフォスホン酸）、エチレンジアミンテトラ（メチレンスルホン酸）、ヘキサメチレンジアミンテトラ（メチレンスルホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンフォスホン酸）、ニトリロトリ（メチレンフォスホン酸）、およびこれらの塩、並びにこれらの混合物からなる群から選択される請求項12記載のめっき液。

【請求項14】 抑制剤をさらに含む請求項8～13の何れか1項記載のめっき液。

【請求項15】 抑制剤が、第4級アンモニウム基を有しないアミノ酸、水溶性ベンゾトリアゾール誘導体、複素五員環物質、複素六員環物質、2，2'-ビビリジン、ベンゾチアゾリルチオ酢酸、シアン化ナトリウムおよびチオシアン酸ナトリウムからなる群から選択される化合物の1以上である請求項14記載のめっき液。

【請求項16】 被めっき金属イオンをさらに含む請求項8～15の何れか1項記載のめっき液。

【請求項17】 請求項8～16の何れか1項記載の置換めっき液。

【請求項18】 請求項17記載のめっき液を用いて、基体上の被めっき金属を置換めっきする方法。

【請求項19】 被めっき金属が銅である請求項18記載の置換めっき方法。

【請求項20】 基体が電子部品である請求項18または19に記載の置換めっき方法。

【請求項21】 請求項18～20の何れか1項記載の方法により得られる複合材料。

【請求項22】 めっき液に、請求項1～5の何れか1項記載の化合物を添加し、置換めっきにおける金属の析出速度を促進させる方法。

【請求項23】 糖質のカチオン形成性基と金属イオンとのモル比が、1：1000～10：1となるように添加される請求項22記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、めっき液における金属析出促進化合物、該化合物を含むめっき液、および該めっき液を用いた置換めっき方法に関する。特に、本発明は、前記金属析出促進化合物を含む銀めっき液、および該銀めっき液を用いたプリント回路ボード等の電子部品の置換めっき方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、プリント回路ボードに電子部品を実装するまでの間における、プリント回路ボードの導体表面の酸化及び腐食による、はんだ付け性の劣化を防止するために、種々の表面処理方法を用いた、プリント回路ボードの導体表面への金属保護被膜の形成が行われている。これらの表面処理方法の一つとして、はんだレ

ペラー処理がある。はんだレベラー処理は、最も一般的なプリント回路ボードの表面処理方法であり、プリント回路ボード上のはんだ付けランド以外の部分にソルダレジストをコーティングした後、プリント回路ボードを、溶融した錫／鉛合金のはんだ槽に浸漬して、ソルダレジストで被覆されていないランド部分にはんだを付着させるものである。しかし、単にはんだを付着させただけでは、付着するはんだ量が多すぎたり、はんだがつらら状になったり、ブリッジを形成したりするので、プリント回路ボードを引き上げる際に熱風を用いて余分のはんだを吹き飛ばして適度の量のはんだが残るようにしている。

【0003】しかし、熱風を用いて余分のはんだを吹き飛ばしているために、熱風の圧力によりはんだの厚みにバラツキができ、得られた表面処理済みプリント回路ボードは高密度化実装に適していない。また、溶融したはんだ槽に浸漬する際に、熱によりプリント回路ボードが損傷し、さらに、はんだに含有される鉛の有害性により環境汚染を引き起こす恐れがあり、労働衛生上も問題があり今後の使用は困難であるなどの問題があった。

【0004】このため、はんだレベラー処理に代わる方法として、プリフラックス処理、銅キレート処理、ニッケル—金めっき処理が主として行われている。プリフラックス処理は、その希釈剤としてキシレン等の溶剤を使用するため、可燃性であるなどの危険があると共に、人体への悪影響および大気汚染を招くこととなる。また、プリフラックス処理においては、スルーホール内にも塗布しなければならないので、設備費用がかかるという欠点もある。また、銅キレート処理では、高温はんだへの繰り返し耐熱性に問題があるという欠点がある。また、ニッケル—金メッキ処理は高密度化、高機能化には必要な処理であるが、2種類のめっきを行うことによる処理工数の増加と、それに伴うコスト増、また、使用されるシアンに起因する廃水処理の問題がある。

【0005】また、上述の問題を有しない処理方法として、銀めっき処理により、プリント回路ボードの銅表面に銀を置換めっきすることにより析出させることが提案されている。しかし、プリント回路ボード上には、様々な形状、大きさ、分布状態で被めっき部分である銅が存在している。かかるプリント回路ボードを置換銀めっきする場合には、銀の析出速度はボード上で必ずしも一定ではなく、ボード上の銅部分の形状、大きさ、分布状態等により影響を受けることとなる。このため、ボード上には、銀の析出速度が大きい部分と、析出速度が小さい部分が生じることとなり、析出速度の小さい部分においては銀被膜が形成されないという事態も生じうる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、本発明は、めっき液におけるめっき金属の析出速度を向上させ、さらに、

めっき液のpHが中性以上の範囲においても金属の析出を可能にする化合物を提供することを目的とする。また、本発明は、めっき液におけるめっき金属の析出速度を向上させることにより、プリント回路ボードをはじめとする基体における、めっき金属の析出速度が小さい部分にも、十分な金属の析出を可能にする化合物を提供することを目的とする。より詳細には、プリント回路ボード上の被めっき部分である銅に銀を置換めっきする場合に、銀の析出を促進させる化合物を提供することを目的とする。また、本発明は、前記金属析出促進化合物を含むめっき液、および、該めっき液を用いた置換めっき方法を提供し、プリント回路ボードのような基体を該めっき方法によりめっきすることにより、従来のめっき液を用いた置換めっき方法では得ることが困難であった、基体上の被めっき金属が全体的に、より均一にめっきされ、リフロー時の変色が低減される複合材料を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、1以上の窒素原子を有する水溶性の糖質、特に、該窒素原子の1以上が1以上のカチオン形成性基を形成している前記水溶性の糖質である、めっき液における金属析出促進化合物を提供し、さらに、該化合物をめっき液に添加して金属の析出を促進させる方法を提供する。また、本発明は、前記金属析出促進化合物および金属イオンを含むめっき液を提供し、該めっき液は、さらに錯化剤、抑制剤、めっき金属以外の金属イオンをさらに含むことが可能である。また、本発明は、前記めっき液を用いて、基体上の被めっき金属を置換めっきする方法を提供し、また、該方法により得られる複合材料を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の、めっき液における金属析出促進化合物は、1以上の窒素原子を有する水溶性の糖質である。本発明の金属析出促進化合物に含まれる窒素原子の数は1以上であれば任意の数であって良く、特に限定されるものではない。本発明の金属析出促進化合物においては、本発明の目的を達成できる限りにおいて、窒素原子は任意の状態で該化合物中に存在できる。本発明の金属析出促進化合物に含まれる窒素原子の少なくとも1つはカチオン形成性基を形成するのが好ましい。また、本発明の1態様としては、めっき液における金属析出促進化合物は、1以上のカチオン形成性基を有する水溶性の糖質である。本発明の金属析出促進化合物においては、カチオン形成性基は糖質中で、結合しうる任意の元素に結合して存在することができる。好ましくは、カチオン形成性基は、糖質のヒドロキシル基の酸素原子と結合して存在する。

【0009】本発明の金属析出促進化合物が有するカチオン形成性基とは、水溶液中で+に帯電しうる任意の基をいう。ここでの水溶液とは、任意のpHおよび任意の

成分を含む水溶液をいい、特に限定されるものではない。カチオン形成性基として水溶液中で+に帯電しうる基としては、窒素原子が+に帯電するものが好ましく、より好ましくは、窒素原子がアンモニウム基を形成しうるものである。さらに好ましくは、中性より高いpHの範囲において塩基性を示すという観点から、カチオン形成性基は第4級アンモニウム基である。本発明におけるカチオン形成性基であるアンモニウム基は、式：

$$-X-N^+R^1R^2R^3 \quad (I)$$

〔式中、Xは、糖質とアンモニウム基の窒素原子とを連結するためのスペーサーとして機能し、任意の構造を有しており； $R^1R^2R^3$ は、それぞれ独立して、水素、または任意の、置換または非置換の、脂肪族基、環式脂肪族基、芳香族基、複素環基であるか、または $R^1R^2R^3$ およびXから選択される2以上が一緒になって、飽和または不飽和の窒素原子含有環式化合物を形成する。〕で表される。式(I)のアンモニウム基のXとしては、好ましくは、任意の、置換または非置換の脂肪族基であり、より好ましくは、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ハロゲンで置換された、または非置換の、直鎖または分岐鎖の脂肪族基であり、さらに好ましくは、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ハロゲンで置換された、または非置換の、直鎖または分岐鎖のアルキレン基またはアルコキシアルキレン基である。最も好ましくは、ヒドロキシル基で置換されたまたは非置換の直鎖アルキレン基またはアルコキシアルキレン基である。式(I)のアンモニウム基の $R^1R^2R^3$ としては、好ましくは、それぞれ独立して、水素、または、置換もしくは非置換の、直鎖もしくは分岐鎖のC1-C8脂肪族基、C3-C6環式脂肪族基、芳香族基および複素環基からなる群から選択される。より好ましくは、 $R^1R^2R^3$ は、水素、または、置換もしくは非置換の、直鎖もしくは分岐鎖のC1-C6脂肪族基であり、さらに好ましくは、水素、または、置換もしくは非置換の直鎖C1-C4脂肪族基であり、最も好ましくは、水素、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基である。また、 $R^1R^2R^3$ およびXから選択される2以上が一緒になって、飽和または不飽和の窒素原子含有環式化合物を形成する場合としては、例えば、ピロリジン環、ピペリジン環等を形成してアンモニウム基となる場合、また、ピリジニウム環を形成して第4級アンモニウム基を形成する場合等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0010】本発明の金属析出促進化合物は、化合物単独で存在しても良いし、カチオン形成性基が陰イオンとイオン結合した塩の状態でも存在しても良く、該塩の形態の化合物は、めっき液に溶解されることにより、カチオン形成性基と該陰イオンとが解離することとなる。本発明の金属析出促進化合物としては、めっき液に溶解された場合に、めっき処理に悪影響を及ぼさないものであれ

ば任意の塩の形態のものを使用することができる。例えば、本発明の金属析出促進化合物としては、水酸化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、硫酸塩、酢酸塩、硝酸塩、リン酸塩等のものが挙げられ、めっき金属、めっき浴の組成等の条件に応じて適宜選択される。また、使用できる塩は、これら例示された塩に限定されるものではない。本発明の金属析出促進化合物は水溶性であるが、ここでの水溶性とは、めっき液において使用される条件下で可溶性であれば足りる。

【0011】本明細書においては、糖質とは、ポリアルコールのアルデヒド、ポリアルコールのケトン、ポリアルコール、およびこれらの誘導体からなる単糖；並びに2以上の前記単糖の縮合体である多糖を含む。本発明における「多糖」とは、2以上の単糖が縮合したものであれば良く、一般にオリゴ糖と呼ばれるような糖質も含むものである。「多糖」は前述の任意の単糖の1種類が縮合されたホモ多糖であっても良いし、2種類以上の単糖が任意の順番で縮合されることにより形成されるヘテロ多糖であっても良い。また、多糖はあらかじめ誘導体とされた糖を含む単糖が縮合されたものであっても良いし、任意の単糖から糖鎖が形成された後に、酸化、還元、置換等の各種処理を行うことにより誘導体とされたものであっても良い。

【0012】単糖としては、グリセルアルデヒド、エリトロース、トレオース、アラビノース、リキソース、リボース、キシロース、アロース、アルトロース、ガラクトース、グルコース、グロース、イドース、マンノース、タロース等のアルドース；リブロース、キシロース、セドヘプツロース、フルクトース、プシコース、ソルボース、タガトース等のケトース；グリセロール、エリスリトール、キシリトール、リビトール、アラビトール、ガラクトチトール、ソルビトール、イジトール、マンニトール等の糖アルコール；フコース、ラムノース、デオキシリボース、デオキシグルコース、グルコサミン、ガラクトサミン、マンノサミン、N-アセチルグルコサミン、N-アセチルガラクトサミン、ガラクトツロン酸、グルクロン酸グルコン酸等の誘導体；およびこれらの単糖をさらに酸化、還元、置換処理等することにより得られた化合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましい単糖はグリセルアルデヒド、エリトロース、トレオース、アラビノース、リキソース、リボース、キシロース、アロース、アルトロース、ガラクトース、グルコース、グロース、イドース、マンノース、タロース等のアルドース；リブロース、キシロース、セドヘプツロース、フルクトース、プシコース、ソルボース、タガトース等のケトース；グリセロール、エリスリトール、キシリトール、リビトール、アラビトール、ガラクトチトール、ソルビトール、イジトール、マンニトール等の糖アルコールであり、より好ましくは、グリセロール、エリスリトール、キシリトール、リビトール、ア

ラビトール、ガラクトール、ソルビトール、イジトール、マンニトール等の糖アルコールである。多糖としては、2糖類であるパラチノース、マルトース、ラクトース、スクロース、トレハロース、パラチトール、マルチトール、ラクチトール等、3糖類であるマルトトリオース、イソマルトトリオース、マルトトライトール、イソマルトトライトール等、4糖類であるマルテトラオース、イソマルテトラオース、マルテトライトール、マルテトライトール、イソマルテトライトール等、また、セルロース、デンプン、還元水飴糖、キチン、キシラン、およびこれらの誘導体が挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましい多糖としては、一般的にオリゴ糖と呼ばれている2～10糖、およびこれらの誘導体が挙げられる。

【0013】本発明の金属析出促進化合物は、例えば、置換めっき、無電解めっき、電解めっき等のような、任意の公知のめっき処理に使用されるめっき液に添加されることができるが、これらに限定されるものではない。本発明の金属析出促進化合物は、置換めっき処理に使用されるめっき液に添加されるのが好ましい。

【0014】本発明のめっき液は前記金属析出促進化合物、およびめっき処理により析出される金属を金属イオンとして含む水溶液である。本発明のめっき液を構成する水としては、本発明の目的を達成できるものであれば任意のグレードの水であって良く、例えば、蒸留水、純水、イオン交換水などが挙げられるがこれらに限定されない。また、本発明のめっき液には本発明の目的を達成できる範囲内において、有機溶媒を含むことができる。

【0015】本発明のめっき液にイオンの形態で含まれる金属としては、一般に、めっき処理によって基体上に析出可能な、任意の金属を使用することができ、例えば、銀、亜鉛、アルミニウム、アンチモン、イリジウム、インジウム、カドミウム、ガリウム、金、クロム、ゲルマニウム、コバルト、すず、セレン、タリウム、鉄、テルル、銅、鉛、ニッケル、白金、パラジウム、碲素、ビスマス、マンガ、ロジウムなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましくは、銀、亜鉛、アルミニウム、カドミウム、金、クロム、コバルト、すず、鉄、銅、鉛、ニッケル、白金、パラジウムであり、より好ましくは、銀、金、白金、ニッケルであり、さらにより好ましくは、銀である。

【0016】本発明のめっき液に含まれる前記金属元素は、イオンの形態で、めっき液中に溶解された状態で存在する。前記金属元素は、めっき液中で溶解しており、該めっき液で基体をめっき処理することにより、金属として析出するものであれば、任意の形態のイオンとして存在することができ、単独の金属イオンであっても良いし、錯化剤と結合した錯イオンとして存在していても良い。各金属イオンは、公知の金属めっき液で金属供給源として使用されている任意の物質をソースとすることが

でき、特に限定されるものではない。例えば、金属元素が銀の場合には、銀イオンのソースとなる物質としては、例えば、硝酸銀、酢酸銀、硫酸銀、乳酸銀、安息香酸銀、亜硝酸銀、炭酸銀、チオシアン酸銀、リン酸銀、クエン酸銀等が挙げられるがこれらに限定されない。金属イオンのソースとなる化合物は1種類であっても良いし、2種類以上の化合物を混合して使用しても良い。

【0017】また、本発明のめっき液に含まれる金属イオンの量は被めっき金属の種類、望まれる金属被膜の厚さ、めっき条件等に応じて適宜選択されるが、一般に、金属元素として0.001～0.5モル/リットルの範囲で含まれる。好ましくは、0.002～0.05モル/リットル、より好ましくは、0.003～0.01モル/リットルである。めっき液中の金属元素含有量が、0.001モル/リットル未満であると、めっき反応が遅いか又はほとんど起こらず、0.5モル/リットルより大きくしても、それに見合う効果はほとんど得られないことが多く経済的ではなく、さらに溶が分解しやすくなる。

【0018】本発明のめっき液に含まれる、めっき液における金属析出促進化合物の量は、被めっき金属の種類、基体上での被めっき金属の面積および分布状態、望まれる金属被膜の厚さ、めっき条件等に応じて適宜選択されるが、一般に、糖質のカチオン形成性基の総量と金属イオンの量が1:1000～10:1のモル比の範囲となるように含まれる。好ましくは、めっき液に含まれる、糖質のカチオン形成性基の総量と金属イオンの量のモル比は1:700～5:1であり、より好ましくは、1:300～1:1である。前記金属析出促進化合物のカチオン形成性基の総量と金属イオンの量のモル比が1:1000未満の場合には、不均一な金属析出を招くこととなり、基体上の被めっき金属の全てがめっきされないこととなる。前記モル比を10:1より大きくすると異常析出が生じ易くなる。

【0019】本発明の金属析出促進化合物は、1分子あたり1以上のカチオン形成性基を有し、1以上であれば任意の数のカチオン形成性基を分子中に有することができる。めっき液に添加される本発明の金属析出促進化合物のカチオン形成性基の総量を上述の範囲に調節するためには、1分子中のカチオン形成性基の数を変えることによって調節しても良いし、1分子中のカチオン形成性基の数はそのまま、該化合物の添加量を変えることによって調節しても良い。また、本発明の金属析出促進化合物は、カチオン形成性基を有しない糖と混合して使用されても良い。

【0020】本発明のめっき液は錯化剤を含むことができる。本発明のめっき液に使用可能な錯化剤としては、水溶性であって、めっき金属元素と可溶性錯体を形成するものであって、公知の金属めっき液で使用されている物質であれば、任意の化合物を使用することができ、特

に限定されるものではない。また、単座または多座のいずれの形態で錯体形成するものであって良い。本発明で 사용되는錯化剤の種類は、被めっき金属、望まれる金属皮膜の厚さ、めっき液に含まれる金属元素の種類、金属析出促進化合物等に応じて適宜選択される。好ましくは、本発明の錯化剤としては、エチレンジアミンテトラ酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、ニトリロトリ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントトラアミンヘキサ酢酸、ジカルボキシメチルグルタミン酸、1, 3-アプロパンジアミンテトラ酢酸、1, 3-ジアミノ-2-ヒドロキシアプロパンテトラ酢酸、アミノトリ(メチレンフォスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンスルホン酸)、ヘキサメチレンジアミンテトラ(メチレンスルホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンフォスホン酸)、ニトリロトリス(メチレンフォスホン酸)、酒石酸、クエン酸、コハク酸、リンゴ酸およびこれらの塩、並びに、シアン化カリウム、シアン化ナトリウム等のシアン化物の塩等が挙げられる。前記錯化剤に使用される塩としては、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩や、アンモニウム塩等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明のめっき液においては、錯化剤は1種類であっても良いし、2種類以上の錯化剤が混合されて使用されても良い。

【0021】本発明のめっき液に含まれる錯化剤の量は、被めっき金属の種類、金属イオンの量、望まれる金属被膜の厚さ、金属析出促進化合物の種類および量、めっき条件等に応じて適宜選択される。一般に、錯化剤のモル濃度が、めっき液中に含まれる金属イオンのモル濃度より低い場合には、金属イオンがフリーとなり浴が不安定となる。よって、めっき液中の錯化剤のモル濃度は、金属イオンのモル濃度よりも高いことが好ましく、より好ましくは、金属イオンのモル濃度の10～50倍である。

【0022】本発明のめっき液には、金属の異常析出を防止するために、抑制剤を添加することができる。本発明における抑制剤としては、水溶性であって、めっき処理における金属の異常析出を防止できるものであれば任意の化合物を使用することができ、例えば、メチオニン、システイン等のアミノ酸、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾール等の水溶性ベンゾトリアゾール誘導体、ピロール、ピラゾール、イミダゾール等の複素五員環物質、ピリジン、トリアジン、ニコチン酸等の複素六員環物質、2, 2'-ビピリジン、ベンゾチアゾリルチオ酢酸、シアン化ナトリウムおよびチオシアン酸ナトリウムなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましくは、メチオニン、システイン、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾール、ピロール、ピラゾー

ル、イミダゾール、ピリジン、トリアジン、ニコチン酸、2, 2'-ビピリジン、ベンゾチアゾリルチオ酢酸、シアン化ナトリウムおよびチオシアン酸ナトリウムであり、より好ましくはメチオニンである。

【0023】本発明のめっき液における前記抑制剤の量は、被めっき金属の種類、金属イオンの量、望まれる金属被膜の厚さ、金属析出促進化合物の種類および量、めっき条件等に応じて適宜選択されるが、例えば、メチオニンの場合には、0.01g/リットル～50g/リットルの濃度であり、好ましくは、0.05g/リットル～10g/リットルの濃度であり、より好ましくは、0.1g/リットル～5g/リットルである。抑制剤の濃度が0.01g/リットルより低い場合には、異常析出が生じやすくなるので好ましくない。また、50g/リットルより多い場合には、金属が十分に析出しなくなるので好ましくない。

【0024】本発明のめっき液には、建浴初期の金属析出を向上させるために、基体上の被めっき金属元素と同じ金属元素をイオンの形態でめっき液に添加することができる。該被めっき金属元素は、めっき液中で、任意の形態のイオンとして存在することができ、単独の金属イオンであっても良いし、錯化剤と結合した錯イオンとして存在していても良い。該被めっき金属イオンは、公知の金属めっき液で金属供給源として使用されている任意の物質をソースとすることができ、特に限定されるものではない。例えば、被めっき金属が銅の場合には、銅イオンのソースとなる物質としては、例えば、硫酸銅、硝酸銅、塩化銅、臭化銅、酸化銅、水酸化銅、およびシアン化銅が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、好ましくは、硫酸銅、硝酸銅、塩化銅である。金属イオンのソースとなる化合物は1種類であっても良いし、2種類以上の化合物を混合したものであっても良い。

【0025】また、本発明のめっき液に含まれる前記被めっき金属イオンの量は被めっき金属の種類、望まれる金属被膜の厚さ、めっき金属イオンの種類および濃度、各種添加剤の濃度、めっき条件等に応じて適宜選択されるが、一般に、金属元素として0.00001～0.1モル/リットルの範囲で含まれる。好ましくは、0.00008～0.01モル/リットル、より好ましくは、0.0005～0.005モル/リットルである。めっき液中の金属含有量が、0.00001モル/リットル未満である場合には、建浴時の金属の析出が悪く、0.1モル/リットルより大きい場合には、浴液が不安定となり分解しやすくなるので好ましくない。

【0026】本発明のめっき液のpHは、被めっき金属、めっき金属、望まれる金属被膜の厚さ、金属析出促進化合物の種類および濃度、その他めっき液に添加される化合物の種類および濃度等に応じて適宜調整される。通常、置換めっきにおいて使用されるめっき液では、め

めっき液のpHが中性付近よりも高くなると、金属の析出速度が低下するという問題が生じる。本発明のめっき液においては、本発明の金属析出促進化合物が金属析出速度を向上させるため、中性より高いpHの範囲においても、適切に金属を析出させることが可能となる。よって、本発明のめっき液のpHは一般にpH1.0～14.0であり、好ましくは、pH4.0～12.0であり、より好ましくは、pH6.0～12.0である。前記めっき液のpHの調整には、水溶性酸、水溶性塩基をはじめとするpH調整剤を使用することができ、pH調整剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、硫酸、亜硫酸、塩酸、リン酸、スルファミン酸、有機スルホン酸類、ホスホン酸類、カルボン酸類等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、本発明のめっき液には、めっき中のpHの変動を抑制するために、必要に応じて、pH安定剤を含有させることが出来る。使用可能なpH安定剤としては、例えば、リン酸塩、亜リン酸塩、ホウ酸塩、カルボン酸類の塩等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明のめっき液中に含まれるpH安定剤の量は、めっき液のpH、めっき液中に含まれる他の種々の化合物に応じて適宜設定される。

【0027】本発明の金属析出促進化合物は添加剤としてめっき液に添加されることができ、該添加剤は、めっき液に添加して使用される、水溶性錯化剤、水溶性抑制剤、pH調整剤、界面活性剤等からなる群から選択される薬剤の1以上をさらに含むことも可能である。

【0028】被めっき金属部分を有する基体を、本発明のめっき液で置換めっき処理することにより、基体上の被めっき金属の表面にめっき金属被膜が形成されることとなる。本発明のめっき液を用いた置換めっき方法において使用される基体は、めっき金属より卑な金属である任意の金属を被めっき部分として有することができる。該基体上の被めっき金属部分は、基体上に任意の大きさ、形状、分布状態で存在することができ、基体の一部分に被めっき金属が存在していても良いし、基体の全面が被めっき金属であってもよい。また、基体上の被めっき部分を構成する金属は、めっき金属よりも卑な金属であれば、単一の金属元素からなる金属であっても良いし、複数の金属元素からなる合金であっても良い。また、1つの基体上に、異なる金属元素からなる複数の被めっき部分が存在するものであっても良い。被めっき金属としては、例えば、銀、亜鉛、アルミニウム、アンチモン、イリジウム、インジウム、カドミウム、ガリウム、クロム、ゲルマニウム、コバルト、すず、セレン、タリウム、鉄、テルル、銅、鉛、ニッケル、白金、パラジウム、砒素、ビスマス、マンガ、ロジウムの元素を含む金属、およびこれらの合金などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましくは、本発明の基体上の被めっき金属として使用される金属は銅である。

【0029】本発明の基体は、被めっき金属を有している限りは、任意の形状であることができ、例えば、平板状、曲板状のような板状物、棒状物、球状物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、基体は溝、穴等の微細な加工が施されたものであっても良く、好ましくは、プリント回路ボード、ICカード用の基体、ITO基板、ICパッケージ用の基体などの電子部品であり、より好ましくは、基体はプリント回路ボードである。

【0030】本発明のめっき液による置換めっき処理は、基体上の被めっき金属を前記めっき液と接触させることにより行われる。基体上の被めっき金属と前記めっき液が接触するのであれば、任意の方法で処理することができ、好ましくは、基体をめっき液中に浸漬させることにより処理される。本発明のめっき液による置換めっき処理は、めっき温度（めっき液の液温）25～60℃、好ましくは35～50℃で行われる。めっき温度が25℃以下であると、めっき被膜の析出速度が遅いため生産性が悪くなり不経済であり、60℃を越えるとめっき液中の成分が分解する恐れがある。また、本発明におけるめっき処理時間は、望まれる金皮膜の厚さ、使用される金属基体等により適宜設定されることとなるが、一般に30秒から10分であり、好ましくは1～5分である。

【0031】本発明の置換めっき処理を行なう場合、めっき液の攪拌を行なうことは差し支えなく、あけ替え、過、循環、過を行なうこともでき、特に過でめっき液を循環、過することが好ましく、これによりめっき液の温度を均一化し、且つめっき液中のゴミ、沈澱物等を除去することができる。

【0032】本発明のめっき液で基体を置換めっき処理する前の工程に、めっき液中の構成成分の希釈防止、および前処理工程からのコンタミ防止を目的として、めっき液中の金属イオン等の特定の成分を除いた液にブレイプする、ブレイプ工程を導入してもよい。また、めっき処理により析出した金属の表面を光沢のあるものにするために、置換めっき処理の前に、基体上の被めっき金属に光沢を付与するエッチング処理を行うこともできる。

【0033】本発明のめっき液を用いた置換めっき処理によって、基体上の被めっき金属部分が、めっき金属被膜で覆われた複合材料が形成されることとなる。該複合材料における、金属被膜が析出し難い部分の膜厚は0.01μm以上、好ましくは、0.02μm以上、より好ましくは、0.03μm以上である。本発明のめっき液を用いて置換めっき処理を行うと、めっき金属の析出速度が向上される。このため、基体上の場所によっては、めっき金属の析出速度が遅い部分のある、プリント回路ボードのような基体をめっき処理する場合でも、従来のめっき液で生じるような、めっき金属の析出のむら、不

完全を生じることなく、基体上の被めっき金属の全面にめっき金属を析出させることが可能となる。特に、本発明は、めっき金属が銀である、本発明のめっき液を用いて、被めっき金属として銅を有するプリント回路ボードを置換めっきする場合に、ボード上の銅を容易に完全に被覆できるという利点を有している。さらに、該めっき処理により形成された、基体上の銅が銀で被覆された複合材料は、その後にリフロー処理された場合においても、銀被膜の変色がほとんど生じないという利点を有している。以下、本発明をさらに詳細に説明するものとして実施例を記載するが、該実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

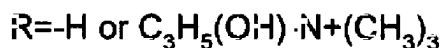
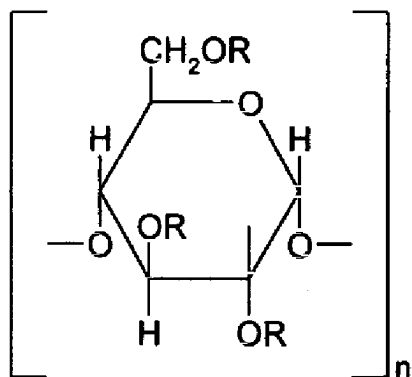
【0034】

【実施例1】

カチオン形成性基を有するオリゴ糖を含むめっき液純水に、以下の薬物を示された濃度、pHとなるように溶解させめっき液を作成した：硝酸銀1g/リットル、ジエチレントリアミンペンタ酢酸90g/リットル、式(II)

【0035】

【化1】



【0036】〔式中、nは、糖質の10重量%以下がn=1であり、50~66重量%がn=2であり、15~25重量%がn=3であり、20~25重量%がn=4~15の整数である〕の構造を有する金属析出促進化合物およびカチオン形成性基を有しない糖質を含む糖質混合物（該混合物中の窒素含有量0.1重量%）1.2g/リットル、pH=7.3。なお、pHの調整は水酸化ナトリウム溶液または硝酸を使用することにより行った。また、実施例1~3のめっき液を使用する場合は、あらかじめダミーの基板の処理を行い、該めっき液中に銅イオンを溶解させた。

【0037】実施例2および3

カチオン形成性基を有するオリゴ糖を含むめっき液
実施例2においては、式(II)を有する金属析出促進

化合物およびカチオン形成性基を有しない糖質を含む糖質混合物中の窒素含有量が1.0重量%であり、糖質混合物濃度が0.12g/リットルであることを除き、実施例1と同じ組成およびpHのめっき液を作成した。実施例3においては、式(II)を有する金属析出促進化合物およびカチオン形成性基を有しない糖質を含む糖質混合物中の窒素含有量が4.0重量%であり、糖質混合物濃度が0.12g/リットルであることを除き、実施例1と同じ組成およびpHのめっき液を作成した。

【0038】実施例4

カチオン形成性基を有する糖アルコールを含むめっき液純水に、以下の薬物を示された濃度、pHとなるように溶解させめっき液を作成した：硝酸銀1g/リットル、ジエチレントリアミンペンタ酢酸70g/リットル、D-レーメチオニン1g/リットル、硝酸銅3水和物0.057g/リットル、エリスリトールと金属析出促進化合物であるエリスリトールの水酸基の何れかが（3-トリメチルアンモニオ-2-ヒドロキシ）プロピル基で置換された糖質である、X-（3-トリメチルアンモニオ-2-ヒドロキシ）プロピルエーテルエリスリトール〔Xは1~4の何れか〕との混合物（該混合物中の窒素含有量3重量%）0.09g/リットル、pH=7.25。なお、pHの調整は水酸化ナトリウム溶液または硝酸を使用することにより行った。

【0039】実施例5および6

カチオン形成性基を有する糖アルコールを含むめっき液
実施例5においては、金属析出促進化合物を含む混合物として、キシリトールとX-（3-トリメチルアンモニオ-2-ヒドロキシ）プロピルエーテルキシリトール〔Xは1~5の何れか〕との混合物（該混合物中の窒素含有量3重量%）を使用したことを除き、実施例4と同じ組成およびpHのめっき液を作成した。実施例6においては、金属析出促進化合物を含む混合物として、ソルビトールとX-（3-トリメチルアンモニオ-2-ヒドロキシ）プロピルエーテルソルビトール〔Xは1~6の何れか〕との混合物（該混合物中の窒素含有量3重量%）を使用したことを除き、実施例4と同じ組成およびpHのめっき液を作成した。

【0040】比較例1

本発明の金属析出促進化合物を含まないめっき液
純水に、以下の薬物を示された濃度、pHとなるように溶解させめっき液を作成した：硝酸銀1g/リットル、ジエチレントリアミンペンタ酢酸70g/リットル、pH=7.25。なお、pHの調整は水酸化ナトリウム溶液または硝酸を使用することにより行った。

【0041】置換めっき処理

通常の電気製品に使用される程度にパターン付けされた銅回路を表面上に有する、プリント回路ボード（銅張り積層板FR-4、日立化成社製、縦10cm×横5.5cm）を基体として使用した。該基体上の銅回路部分が

ら5ヶ所を選び、それぞれ測定点1～5とした。上記実施例1～6または比較例1のめっき液を用いて、該基体に置換銀めっきを以下のプロセスを用いて行った。以下のプロセスの各処理は、めっき処理において通常使用される薬液を用いて行われた。

【0042】置換銀めっきプロセス

【表1】

めっきプロセス

処理	処理温度	処理時間
酸処理	40-45℃	2分
水洗	室温	2分
エアナイフ		
エッチング	室温	30秒
水洗	室温	2分
銀めっき液	45℃	3分
水洗	室温	3分
酸処理	30℃	1分
水洗	室温	1分
エアナイフ		

表2

実施例	銀被膜の膜厚(μm)					目視観察による 銀被膜の形成状態	リフローによる変色
	測定点1	測定点2	測定点3	測定点4	測定点5		
実施例1	0.06	0.05	0.06	0.10	0.07	良好	変色なし
実施例2	0.06	0.06	0.06	0.12	0.08	良好	変色なし
実施例3	0.08	0.05	0.07	0.10	0.07	良好	変色なし
実施例4	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	良好	変色なし
実施例5	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	良好	変色なし
実施例6	0.06	0.07	0.07	0.13	0.19	良好	変色なし
比較例i	0.00	0.00	0.00	0.06	0.02	不良	変色あり

【0045】本発明のめっき液である実施例1～6のめっき液を用いた場合には、各測定点において銀被膜が形成されており、また、ボード全体を目視観察した場合に、ボード上の全ての銅部分に銀被膜の形成が認められた。本発明の金属析出促進化合物を含まない比較例1のめっき液においては銀被膜が形成されていない部分が存在し、これは目視によっても明らかであった。よって、本発明の金属析出促進化合物は、めっきにおいて金属の析出を向上させることが明らかとなった。また、置換めっきにおいて本発明のめっき液を使用することにより、プリント回路ボードの被めっき部分の全体をむらなくめっきすることが可能となった。さらに、本発明のめっき液を用いて形成された銀被膜は、リフロー処理によっても変色することはなかった。しかし、本発明の金属析出促進化合物を含まない比較例1のめっき液を用いて形成された銀被膜は、リフロー処理によって変色した。よって、本発明の金属析出促進化合物をめっき液に添加することにより、形成された金属被膜の加熱による酸化、変

【0043】めっき処理終了後、各測定点において析出した銀被膜の厚さを、蛍光X線膜厚計を使用して測定し、さらに、ボード全体における銀被膜の形成状態を目視で観察した。めっき処理により得られた銀被覆複合材料は図1に示される温度プロファイルでリフロー処理され、リフロー処理後の銀被膜の変色を目視観察した。これらの結果を表2に示す。表2における目視観察での「良好」とは、ボード上の銅の全体が銀被膜に覆われ、被めっき金属である銅の色が目視により観察されなかったことをいい、「不良」とは、部分的に被めっき金属である銅色が観察されたことをいう。

【0044】

【表2】

性を防止できることが明らかとなった。

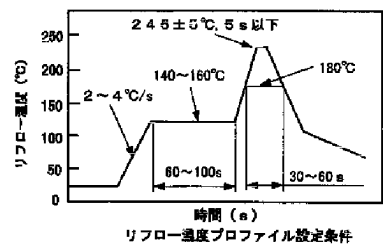
【0046】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明の金属析出促進化合物はめっき液に添加されることにより、従来のめっき処理において問題であった、金属析出速度の遅さに起因する、不十分なめっき金属の析出という問題点を改善し、また、本発明の金属析出促進化合物を含むめっき液を用いためっき処理により形成された金属被膜は、従来のめっき液を用いた場合に比べ、その後の加熱によっても変性、酸化し難いという有利な効果を可能にした。また、本発明の金属析出促進化合物を使用することにより、従来では、金属析出速度が小さく被膜形成が不十分になりがちであった、pHが中性以上の条件下でも、実用に耐える金属被膜の形成を可能にした。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明により製造された複合材料のリフロー条件を示すグラフである。

【図 1】



フロントページの続き

(71)出願人 596156668

455 Forest Street, Ma
rlborough, MA 01752 U.
S. A

F ターム(参考) 4K022 AA42 BA01 BA02 BA03 BA06
BA07 BA08 BA09 BA10 BA11
BA14 BA17 BA18 BA21 BA25
BA28 DA03 DB01 DB21 DB26
DB28 DB29
5E343 AA02 AA11 BB16 BB24 BB25
BB71 CC78 DD33 GG06